

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-270209

(P2002-270209A)

(43)公開日 平成14年9月20日(2002.9.20)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード [*] (参考)		
H 0 1 M	8/06	H 0 1 M	8/06	R	4 B 0 6 4
C 1 2 N	1/00	C 1 2 N	1/00	P	4 B 0 6 5
C 1 2 P	3/00	C 1 2 P	3/00	Z	5 H 0 2 6
H 0 1 M	8/10	H 0 1 M	8/10		5 H 0 2 7
	8/16		8/16		

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001-62403(P2001-62403)

(22)出願日 平成13年3月6日(2001.3.6)

(71)出願人 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(71)出願人 501091202

加藤 暢夫

京都府京都市左京区北白川追分町 京都大学大学院農学研究所内

(71)出願人 501091235

湯川 英明

京都府相楽郡木津町木津川台9丁目 財団法人 地球環境産業技術研究機構内

(74)代理人 100065248

弁理士 野河 信太郎

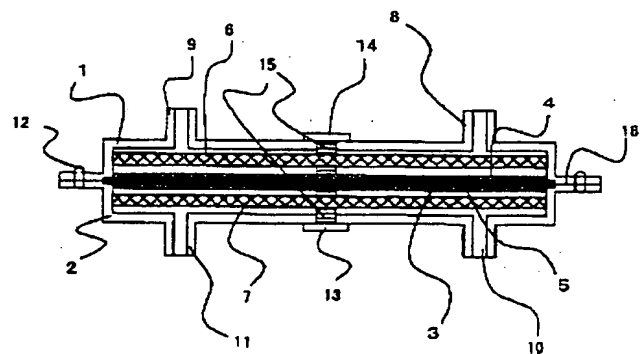
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 固体高分子型燃料電池

(57)【要約】

【課題】 メタノール等の酸素含有炭化水素を負極用燃料として用い、低温で効率よく発電させるための固体高分子型燃料電池の供給。

【解決手段】 燃料用原料の供給口を供えた容器に、電解質膜を挟んで負極および正極が収納された固体高分子型燃料電池であって、燃料用原料の負極側供給口内または負極側供給口と負極との間に、燃料用原料を分解して燃料を生成する生化学的触媒を含む層が形成されてなる固体高分子型燃料電池により課題を解決する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 燃料用原料の負極側供給口を供えた容器に、高分子電解質膜を挟んで負極および正極が収納された固体高分子型燃料電池であって、燃料用原料の負極側供給口と負極との間に、燃料用原料を分解して燃料を生成する生化学的触媒を含む層が形成されてなる固体高分子型燃料電池。

【請求項 2】 負極および正極を挟んでさらに集電体を含む固体高分子型燃料電池であって、燃料用原料を分解して燃料を生成する生化学的触媒を含む層が負極側集電体である請求項 1 に記載の燃料電池。

【請求項 3】 燃料用原料の供給部と接続した燃料用原料の負極側供給口を供えた容器に、高分子電解質膜を挟んで負極および正極が収納された固体高分子型燃料電池であって、燃料用原料の供給部内に、燃料用原料を分解して燃料を生成する生化学的触媒を含む層を含むフィルターが形成されてなる固体高分子型燃料電池。

【請求項 4】 生化学的触媒が、水素産出嫌気性菌群、水素産生酵母群および水素産出酵素群から選択される 1 以上からなる請求項 1～3 のいずれか一つに記載の固体高分子型燃料電池。

【請求項 5】 生化学的触媒が、クロストリジウム、ブウチリカムおよびギ酸ヒドロゲンリアーゼからなる請求項 1～3 のいずれか一つに記載の固体高分子型燃料電池。

【請求項 6】 燃料用原料が、アルコール類、多糖類、アルデヒド類、ケトン類およびカルボン酸類の含酸素炭化水素化合物から選択されることを特徴とする請求項 1～5 のいずれか一つに記載の固体高分子型燃料電池。

【請求項 7】 含酸素炭化水素化合物が水溶液の形態であることを特徴とする請求項 1～6 のいずれか一つに記載の固体高分子型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、固体高分子型燃料電池に関するものであり、酸素含有炭化水素を燃料の原料として燃料用原料の供給部から導入し、該燃料用原料が負極に到達する以前に、該燃料用原料を生化学的触媒により分解させて燃料である水素を発生させ、該水素を固体高分子型燃料電池の負極に供給することに関するものである。

【0002】

【従来の技術】燃料電池は、電解質の両側に電極を備え、正極に酸素、空気などの酸化ガスを供給し、負極に水素、炭化水素などの燃料を供給し電気化学反応を起こさせて電気と水を発生させる電池である。

【0003】燃料電池には電解質の種類によって多種類があり、例えばアルカリ水溶液型、酸水溶液型、溶融炭酸塩型、固体酸化物型および固体高分子型がある。それらのうち、固体高分子型のプロトン伝導性高分子を電解

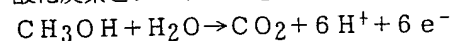
質とする高分子電解質燃料電池（PEFC）は、燃料として高純度水素ガスを用いるシステムである。

【0004】PEFCは低い温度で有効な動作をすることができ、高い出力密度を有することから車輛用発電、小規模宅用発電に実用される可能性が高い状況にある。しかし燃料の水素をガスとして供給するには、水素を圧縮して蓄えた巨大なボンベが必要となる欠点がある。また、水素を液化してボンベに蓄える方法もあるが、液化には -253°C にという極低温に冷却する必要性があり、液体水素は気化しやすくボンベの金属分子の隙間から漏れていくので、水素の消費が著しいという欠点がある。水素ガスを「水素吸蔵合金」という特殊な金属に蓄えさせるという方法もあるが、十分な量の水素を蓄えるには、多量の合金が必要となり、燃料供給装置が重くなるという欠点がある（粥川準二、トリガー、14頁、2001年1月、日刊工業新聞社発行）。このようにPEFCは燃料の供給装置に問題があり、可運搬電源としての普及は現在のところ困難である。

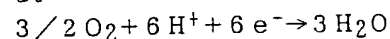
【0005】燃料として、水素を含む別の液体燃料を用い、それを分解して水素を作り出すという改質という方法もある。改質には、非常に高温の水蒸気を加えて反応させる水蒸気改質法や、酸素を送りこんで反応させる部分酸化法がある。メタノールは 300°C と、ガソリン、軽油、プロパン、ブタンおよびメタンに比べると低い温度で反応させることにより改質されるが、依然として温度は高いため改質するための装置は小型化が困難である。

【0006】一方、燃料としてメタノールを直接供給する直接型メタノール燃料電池（DMFC）は、電解質としてプロトン伝導性高分子を用いる事ができることから 100°C 以下で動作できる可能性が有ること、燃料が液体で輸送、貯蔵が容易であることなどから、小型・可搬用に適していると考えられ、将来の自動車用動力源、モバイル電子機器用電源として有力視されている。

【0007】プロトン伝導性高分子膜を電解質膜として使用した直接型メタノール燃料電池（PEM-DMFC）は、スルホン酸基を持ったフッ素系高分子膜で例えばデュポン社製のナフィオン等の薄膜の両面を触媒を担持させた多孔質電極で挟んだ構造を有し、負極にメタノール水溶液を直接供給し、正極に酸素または空気を供給するものである。負極ではメタノールと水が反応し、二酸化炭素とプロトンと電子が発生する。



正極では酸素とプロトンと電子が反応して水が生成する。

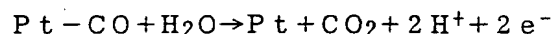
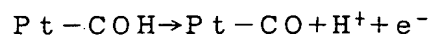
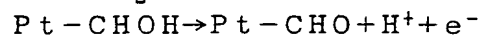
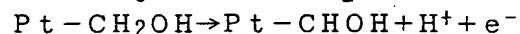
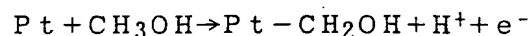


これらの反応は電極に担持された触媒の助けを借りて進行する。この反応の理論電圧は 1.18V であるが、実際の電池においては様々な理由からこの値より低い電圧となる。

(3)

3

【0008】白金はメタノールと水の反応の触媒する、負極用触媒として優れている。メタノールとの一般的な反応機構は次のような化学反応によって示される。



しかし、触媒の白金表面がメタノール由来の反応中に発生するCOにより被毒され、反応面積が減少するため、電池の性能が低下するという問題が生じる。

【0009】白金触媒がCOで被毒されるのを防ぐために、白金の表面構造を改良したり、異なる金属(Ru、Sn、Wなど)を加える方法が取られている。しかし、白金と異なる金属は白金よりもメタノールに対する触媒活性が低く、それを補うために反応温度を上げる必要がある。反応温度を上げると、メタノールが電解質膜であるプロトン伝導性高分子膜(ナフィオン膜、ダウ膜、アシプレックス(登録商標)膜、フレミオン(登録商標)など)を負極側から透過して正極に達し、正極の触媒上で酸化剤と直接反応するクロスオーバーと言われる短絡現象を起こす問題が発生する。また、比較的低温で使用しなければならないモバイル電子機器の電源としては不適当である。

【0010】一方、クロストリジウム属やバシルス属のような菌は、糖発酵の結果、酸素含有炭化水素を分解して水素と二酸化炭素を発生することが知られている(日経バイオテク編集、日経バイオ最新用語辞典第4版、日経BP社、346頁)。そのような菌により生産された水素ガスの量を測定するために燃料電池に接続して負極に水素を提供し、その発電量を測定する例は報告されているが、固体高分子型燃料電池として実用化されたものではない(特開平7-218469号公報)。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】したがって、メタノール等の酸素含有炭化水素を負極用燃料の原料として用い、低温で効率よく発電させるための固体高分子型燃料電池が求められていた。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明は、水素産出嫌気性菌、水素産生酵母、水素産生酵素等からなる生化学的触媒を含む層を通過させることにより、供給された酸素含有炭化水素を分解して水素を発生させ、該水素を固体高分子型燃料電池の負極に燃料として供給する固体高分子型燃料電池に関する。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明によれば、燃料用原料の負極側供給口を供えた容器に、高分子電解質膜を挟んで負極および正極が収納された固体高分子型燃料電池であって、燃料用原料の負極側供給口と負極との間に、燃料用

4

原料を分解して燃料を生成する生化学的触媒を含む層が形成されてなる固体高分子型燃料電池が提供される。さらに本発明によれば、燃料用原料の供給部と接続した燃料用原料の負極側供給口を供えた容器に、高分子電解質膜を挟んで負極および正極が収納された固体高分子型燃料電池であって、燃料用原料の供給部内に、燃料用原料を分解して燃料を生成する生化学的触媒を含む層を含むフィルターが形成されてなる固体高分子型燃料電池が提供される。

【0014】本発明で用いる固体高分子型燃料電池を収納する容器は、絶縁性樹脂であるアクリル樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテル・エーテルケトン樹脂、ポリアミド樹脂等からなるものが用いられ、なかでもアクリル樹脂からなるものが好ましい。本発明で用いる燃料用原料の供給口は、固体高分子型燃料電池を収納する容器の負極および正極側に備えられる。燃料用原料の供給部とは、燃料用原料を固体高分子型燃料電池に供給するために使用される部材のすべてを含み、例えば燃料用原料の発生装置と固体高分子型燃料電池の燃料用原料の供給口との間を接続するための管や、それらの間に存在するバルブやパイプ等をさす。この燃料用原料の供給部は、固体高分子型燃料電池の容器と一体化したものであってもよく、また、固体高分子型燃料電池の容器の燃料供給口から着脱可能なものであってもよい。該供給部が固体高分子型燃料電池の容器と一体化する際には、該供給部は固体高分子型燃料電池の一部となり、全体として固体高分子型燃料電池は小型かつシンプルな形態となる。一方、該供給部が固体高分子型燃料電池の容器の燃料供給口から着脱可能なものである際には、該供給部は固体高分子型燃料電池使用時に燃料供給口を介して固体高分子型燃料電池の容器に装着され、不要時には脱着されることが可能であるので、また、固体高分子型燃料電池を小型化するのが可能となる。

【0015】本発明で用いる高分子電解質膜は、スルホン酸基、ホスホン酸基、フェノール系水酸基または含フッ素カーボンスルホン酸基を陽イオン交換基として有する樹脂、PSSA-PVA(ポリスチレンスルホン酸ポリビニルアルコール共重合体)や、PSSA-EVOH(ポリスチレンスルホン酸エチレンビニルアルコール共重合体)等からなるものが挙げられる。なかでも、含フッ素カーボンスルホン酸基を有するイオン交換樹脂からなるものが好ましく、具体的には、ナフィオン(商品名、米国デュポン社)が用いられる。固体高分子電解質膜は、樹脂の前駆体を熱プレス成型、ロール成形、押出し成形等の公知の方法で膜状に成形し、加水分解、酸化処理することにより得られる。また、フッ素系陽イオン交換樹脂をアルコール等の溶媒に溶解させた溶液から、溶媒キャスト法により得ることもできる。

【0016】本発明で用いる負極および正極は、カーボ

5

ン、カーボンペーパー、カーボンの成型体、カーボンの焼結体、焼結金属、発泡金属、金属繊維集合体などの多孔性基体を撥水処理したものを用いることができる。これら電極には更に、貴金属触媒を付与して使用してもよい。使用される貴金属触媒としては、白金以外に、金、パラジウムおよびルテニウムを単独または合金として、正極および負極のいずれについても使用することができる。負極の触媒層には、白金-ルテニウムが好ましい。触媒の量としては電極に対して $0.01\text{mg}/\text{cm}^2 \sim 10\text{mg}/\text{cm}^2$ 、好ましくは $0.1\text{mg}/\text{cm}^2 \sim 0.5\text{mg}/\text{cm}^2$ である。

【0017】触媒層は、以下の方法で電極に取りつけることができる。例えば、白金とルテニウムの金属微粉末の混合物をそのまま、あるいは表面積の大きいカーボン上に担持させ、結着剤および撥水剤として働くポリテトラフルオロエチレンや固体高分子電解質を含むアルコール溶液と混合し、カーボンペーパーなどの多孔性電極上に吹き付け、ホットプレスなどによって固体高分子電解質と接合する方法（米国特許第5,599,638号）や、白金とルテニウムあるいはその酸化物の微粉末の混合物を固体高分子電解質を含むアルコール溶液と混合して、この触媒混合溶液をポリテトラフルオロエチレン板上に塗布し、乾燥後ポリテトラフルオロエチレン板から引き剥がして、カーボンペーパーなどの多孔性電極上に転写し、ホットプレスなどによって固体高分子電解質と接合する方法（X. Renら、J. Electrochem. Soc., 143, L12 (1996)）などがある。

【0018】本発明で用いる燃料用原料を分解して燃料を生成する生化学的触媒は、クロストリジウム ブチリクム (*Clostridium butyricum*) およびクロストリジウム アセトブチリクム (*C. acetobutylicum*) のようなクロストリジウム (*Clostridium*) 属および *Lactobacillus pentosaceus* のようなラクトバシルス (*Lactobacillus*) 属ならびに *Rhodospirillum rubrum* のようなロドスピリillum (*Rhodospirillum*) 属および *Rhodopseudomonas spheroides* のようなロドシュードモナス (*Rhodopseudomonas*) 属の光合成菌からなる水素産出嫌気性菌群、メタノール酵母からなる水素産生酵母群ならびにメタノール資化性酵素、メタノール脱水素酵素およびギ酸ヒドロゲンリアーゼからなる水素産出酵素群から選択される1以上からなる。そのうち、クロストリジウム ブチリクムおよびギ酸ヒドロゲンリアーゼからなるのが好ましい。

【0019】本発明の燃料用原料を分解して燃料を生成する生化学的触媒を含む層は、燃料電池内に燃料用原料の負極側供給口と負極の間に、または燃料用原料の供給

(4)

6

部内に存在する。具体的には、該層が燃料電池内に燃料用原料の負極側供給口と負極の間に存在する場合は、フィルターの形態で配設させてもよい。また、該層は、燃料用原料の負極側供給口内に存在するフィルターの形態であってもよく、また燃料電池の負極側集電体を兼ねていてもよい。該層が燃料用原料の供給部内に存在する場合は、固体高分子型燃料電池を収納する容器と一体化又は容器と別体化した燃料用原料の供給部のいずれかの箇所に、該層を含むフィルターやカートリッジの形態で介在させてもよい。

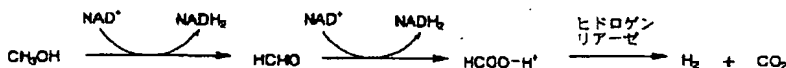
【0020】本発明で用いる集電体は、カーボンペーパー、カーボンの成型体、カーボンの焼結体、カーボンファイバー、焼結金属、発泡金属、金属繊維集合体などの多孔性基体を撥水処理したものが用いられ、なかでもカーボンファイバーペーパーのものが好ましい。また、前記生化学的触媒を含む層としてのフィルターは、カーボンファイバーなど、前記集電体と同様な材料を用いることができる。

【0021】本発明の燃料用原料を分解して燃料を生成する生化学的触媒を含む層は、カーボンブラック、アセチルセルロース、コラーゲン・ポリビニルアルコール、ゼオライト、沈降性シリカなどの多孔性材料からなる層に、前記生化学的触媒を固定化させて製造する。固定化の方法は、固定化担体に生化学的触媒を共有結合させる方法や、吸着法により生化学的触媒を結合させる方法や、生化学的触媒の周りを高分子物質で囲む包括固定化法等が挙げられる。固定化の方法は、生化学的触媒との相性に合わせて選択される。その一例としては、前記生化学的触媒の培養液を、固定化該層を作成するのに所望な場所にある固定化担体に注入して吸着させる方法がある。生化学的触媒の培養液は、 $10 \sim 40^\circ\text{C}$ で $\text{pH} 2 \sim 8$ のATOC38、肝・肝ブイオン、チオグリコレート培地、クックドミート (CM) 培地のような液体培地中で $0.5 \sim 20$ 日間予め培養して調製する。生化学的触媒のうち、嫌気性菌の培養には、酸素を排除した条件下で行うのが望ましい。具体的には、窒素ガスなどで雰囲気置換する。固定化担体としては、カーボンペーパー、カーボンの成型体、カーボンの焼結体、カーボンファイバー、焼結金属、発泡金属、金属繊維集合体などの多孔性基体を撥水処理したものが挙げられる。

【0022】本発明で用いる燃料用原料は、生化学的触媒で分解される水溶性炭化水素化合物たとえばメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、グリコールなどのアルコール類、グルコースなどの多糖類、それらが酸化された水素と炭酸ガスになる過程の中間生成物のアルデヒド類、ケトン類、蟻酸、酢酸などの酸素含有炭化水素から選択される。燃料用原料は、用いる生化学的触媒の組み合わせにより、分解されて最終的に水素を発生するものが選択される。例えば、生化学的触媒がクロストリジウム属の水素産出嫌気性菌およびギ酸ヒドロゲ

(5)

ンリアーゼの組み合わせであるときには、燃料用原料はメタノールが好ましい。この際、メタノールは式のようにして酸化されてホルムアルデヒド次いでギ酸を生成する。ギ酸はギ酸電離され、生じたギ酸イオンにヒドロゲ *



【0024】水素は固体高分子型燃料電池の負極に供給され、そこで電離されプロトンと電子を生成する。生成されたプロトンと電子は電解質を伝導し、正極側で酸素と反応して水となる。この際、電流が発生する。一方、炭酸ガスは残余燃料と共に燃料電池系外に排出される。

【0025】なお、酸素含有炭化水素を分解する生化学的触媒の反応媒体が水であるため、該酸素含有炭化水素は水溶性のものが好ましい。該酸素含有炭化水素は、そのままの形態または水溶液の形態で供給されてもよいが、水溶液の形態で供給されるのが好ましい。

【0026】

【実施例】以下、本発明を詳細に説明する。なお、以下の実施例は一般的なものであり、本発明はこれに限るものではない。

【0027】実施例1

デュボン社製ナフィオン膜を電解質膜3の両面に10重量%白金担持のカーボン5gを取り付けた多孔性電極(負極)4(触媒量は電極に対して17mg/cm²である)4および(正極)5をホットプレスにより接合して触媒一体型電解質膜とし、その両側にカーボンファイバーからなる負極側集電体6および正極側集電体7を保持することからなる固体高分子型燃料電池を、絶縁性樹脂であるアクリル樹脂からなる、燃料用原料供給口8と燃料排出口9を備えた筐体(A)1および空気供給口10および空気排出口11を備えた筐体(B)2に収納し、水素、空気または酸素の漏洩を防止するために筐体

(A)1と筐体(B)2の接合面にシリコンシート16でシーリングし、次いでボルト12で締結する。効率よく電気を取り出すために、負極4および正極5の外側に銅製スプリング15の一端、および他端にそれぞれアルミ製のマイナス極14、プラス極13を接続する。負極側集電体6には30℃初発pH8.0で液体培地ATOC38を用いて10日間培養されたクロストリジウム・ブチリカム(*Clostridium butyricum*)およびギ酸ヒドロゲンリアーゼの混合溶液を3ml注入し、固定化した(図1参照)。

【0028】実施例2

実施例1の固体高分子型燃料電池に、さらに燃料用原料供給口8に接続パイプ17によりフィルター18を接続した。そのフィルター18は集電体7と同一材料で構成され、先述の方法を用いてフィルター部分にクロストリジウム・ブチリカムおよびギ酸ヒドロゲンリアーゼを固定化した(図2参照)。

【0029】参考例1

*ンリアーゼが機能して水素と炭酸ガスを生成する。
【0023】
【化1】

菌および酵素を負極用集電体6に用いない以外は、実施例1と同様に操作して固体高分子型燃料電池を作成した。

10 【0030】固体高分子型燃料電池の評価試験

実施例1の固体高分子型燃料電池の燃料用原料供給口8からメタノール水溶液を供給した。負極側集電体をメタノール水溶液が通過する際に、固定化されたクロストリジウム・ブチリカムとギ酸ヒドロゲンリアーゼが作用して水素と炭酸ガスを発生する。炭酸ガスは燃料排出口9より残余水素と共に固体高分子型燃料電池系外に排出される。一方、水素は負極4に供給され、負極に付与された白金触媒により電離されプロトンを生成し、そのプロトンは電解質膜3を伝導し、正極側で酸素イオンと反応し水となる。この間の電子を電池系外に伝導することで5時間におよぶ定常的な発電を得た。

【0031】参考例1の固体高分子型燃料電池の燃料用原料供給口8からメタノール水溶液を供給した。その結果、参考例1の固体高分子型燃料電池は、発電後徐々に発電量が低下し、3時間後には停止した。

【0032】

【発明の効果】実施例および比較例から明らかなように、本発明の固体高分子型燃料電池は、燃料として酸素含有炭化水素を用いて生化学的触媒を含まない層からなる、通常のメタノール燃料電池よりも効率のよい発電が得られた。本発明によれば、酸素含有炭化水素を直接負極に供給する場合とは異なり一酸化炭素が発生しないので、負極に用いられる白金、ルテニウム等の触媒層の被毒を回避でき、さらに低温での電池の稼動を可能にするものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】電池の負極側集電体を生化学的触媒の層として使用した本発明の固体高分子型燃料電池の概略断面図である。

40 【図2】電池の負極に燃料が供給されるまでの燃料供給経路内に燃料の炭化水素化合物を分解する生化学的触媒の層であるフィルターを設けた本発明の固体高分子型燃料電池の概略断面図である。

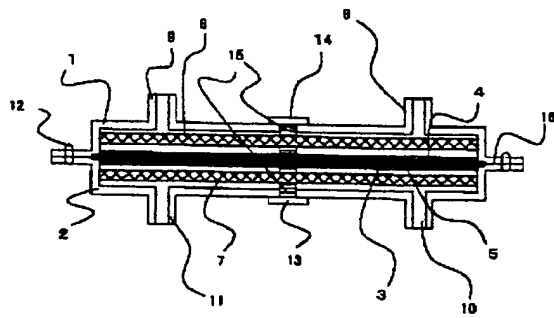
【符号の説明】

- 1 筐体(A)
- 2 筐体(B)
- 3 電解質膜
- 4 多孔性電極(負極)
- 5 多孔性電極(正極)
- 50 6 負極側集電体

(6)

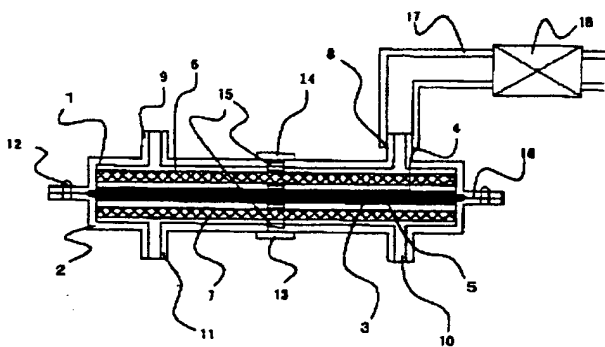
- 7 正極側集電体
8 燃料用原料供給口
9 燃料排出口
10 空気配給口
11 空気排出口
12 ボルト

【図1】



- 10 空気配給口
11 空気排出口
12 ボルト
13 アルミ製プラス極
14 アルミ製マイナス極
15 銅製スプリング
16 シリコンシート
17 接続パイプ
18 フィルター

【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷
/(C 1 2 N 1/00
C 1 2 R 1:145)

識別記号

F I
(C 1 2 N 1/00
C 1 2 R 1:145)

テーム(参考)

P

(72)発明者 山本 紀征
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ヤープ株式会社内
(72)発明者 加藤 暢夫
京都市左京区北白川追分町 京都大学大学
院農学研究科内

(72)発明者 湯川 英明
京都府相楽郡木津町木津川台 9 丁目 財団
法人 地球環境産業技術研究機構内
F ターム(参考) 4B064 AA03 CA02 CA21 CB30 CD06
DA20
4B065 AA23X BA22 BD27 CA01
CA60
5H026 AA06 CV10 CX05
5H027 AA06 BA02

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)